

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

Rec'd PCT/PTO 20 JAN 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/012691 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/075, 7/08, 7/09, 7/11, 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007626

(22) Internationales Anmelde datum:  
15. Juli 2003 (15.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 963.5 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ITN NANOVATION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KÖHLER, Sabine [DE/DE]; Kallenbachstrasse 12, 66399 Mandelbachtal (DE). ALLWOHN, Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558 Burgschwalbach (DE). MEITZLER, Ludwig [DE/DE]; Silvanerstrasse 7, 69469 Weinheim (DE). NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Carl, Uwe [DE/DE]; Hinter der Kirche 3, 64354 Reinheim (DE).

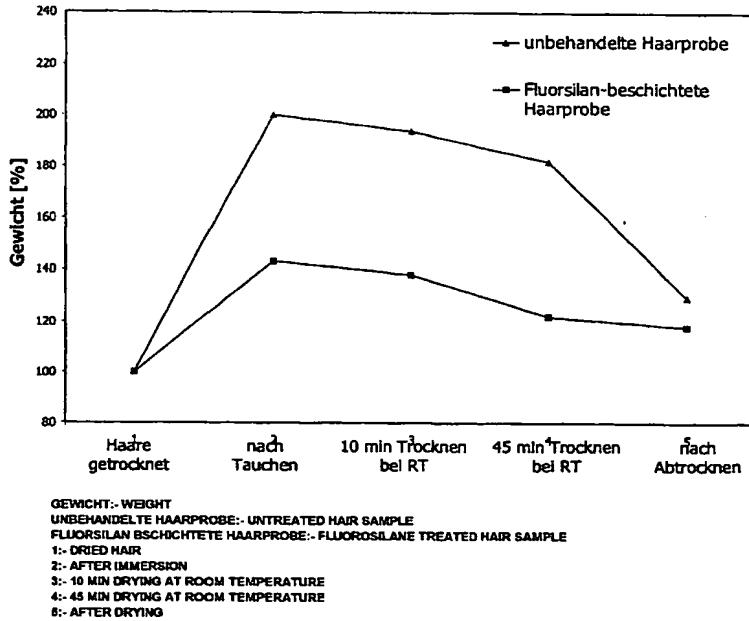
(74) Gemeinsamer Vertreter: ITN NANOVATION GMBH; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: USE OF SILANES IN COSMETIC AGENTS AND METHODS FOR TREATING HAIR

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SILANEN IN KOSMETISCHEN MITTELN UND VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG



WO 2004/012691 A1

(57) Abstract: The invention relates to the use of at least one silane and/or the salts thereof for improving the state of hair, in particular with relation to protection, hardening, reinforcing, sealing, restructuring, repairing, stabilising, sheen-enhancing, facilitation of combing and shortening of hair drying time.

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*



RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung mindestens eines Silans und/oder dessen Salzes zur Verbesserung des Zustandes des Haares, insbesondere hinsichtlich Schutz, Härtung, Stärkung, Versiegelung, Restrukturierung, Reparatur, Stabilisierung, Erhöhung des Glanzes, Erleichterung der Kämmbarkeit sowie Verkürzung der Trocknungszeit der Haare.

## B e s c h r e i b u n g

### 5      **Verwendung von Silanen in kosmetischen Mitteln und Verfahren zur Haarbehandlung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Mittels enthaltend mindestens ein Silan zur Verbesserung des Haarzustandes, insbesondere zur Versiegelung, Härtung, Glanzverbesserung, Stärkung, zum Schutz und zur Strukturverbesserung (Restrukturierung) von menschlichen Haaren, vorzugsweise von geschädigten menschlichen Haaren.

Die Schädigung von Haaren durch Umwelteinflüsse (beispielsweise energiereiche Strahlungen), den physiologischen Status (beispielsweise Alter oder Gesundheit der betreffenden Individuen) oder mechanische und chemische Einwirkungen sind bekannt. Die Folgen sind nachteilige mechanische, chemische und physikalische Eigenschaften des betroffenen Haares. Derartige Schädigungen der Struktur von Haaren zeigt sich zum Beispiel durch Verlust an Härte, Glanz, 20 Stärke, Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit, Bündelzugfestigkeit und Farbhaltevermögen.

An menschlichen Haaren machen sich solche Einflüsse insbesondere durch fehlenden Glanz, verminderte Reißkraft und schlechte Kämmbarkeit bemerkbar. 25 Hervorgerufen werden sie durch Alterungsprozesse, die vor allem physiologisch bedingt sind oder durch physikalische (Bewitterung), mechanische (Kämmen, Bürsten, Frottieren) und chemische Einflüsse induziert werden. Bei längeren Haaren machen sich diese Einflüsse insbesondere in den Haarspitzen bemerkbar (Spliss). Zu den chemischen Einflüssen gehören vor allem das Bleichen, das oxidative Färben und das Dauerwellen der Haare, wobei aggressive Oxidations- 30 bzw. Reduktionsmittel zudem bevorzugt in stark alkalischem Milieu angewendet werden und dort ihre volle Wirkung zeigen. Aber auch andere chemische Einflüs-

se entfalten schädigende Wirkungen auf Keratin enthaltendes Material, beispielsweise mit Chlor oder Salzen angereichertes Wasser.

Handelsübliche Spülungen und Kuren enthalten als Aktivsubstanzen hauptsächlich 5 kationische Tenside bzw. Polymere, Wachse und/oder Öle. Je geschädigter das Haar ist, desto mehr anionische Gruppen finden sich an der Oberfläche. Kationische Verbindungen werden auf dieser entgegengesetzt geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen, während Öle und Wachse mit den hydrophoben 10 Gruppen des Keratins wechselwirken. Eine Strukturverbesserung im Haarinnen oder eine wirksame Versiegelung des Haares lässt sich mit diesen Pflegeprodukten daher nicht erreichen.

An zuvor gefärbtem Haar wird häufig ein Farbverlust durch Auswaschen, Schweiß, Lichteinstrahlung und Dauerwellbehandlungen beobachtet. Wünschenswert wäre daher eine wirksame Versiegelung des Haares nach dem Färbe- 15 prozess. Eine weitere Aufgabe war es daher, ein Haarbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, das insbesondere nach dem Haarfärben das Haar so versiegelt, dass der Farbstoff nicht mehr leicht ausgewaschen wird.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Mittel, insbesondere ein kosmetisches Haarbehandlungsmittel, für die Verwendung 20 zur Verbesserung des Haarzustandes und wirksamen Schutz bzw. Versiegelung bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile beseitigt.

Erfnungsgemäß werden diese Aufgaben gelöst durch die Verwendung mindestens eines Silans in einem kosmetischen Mittel zur Verbesserung des Zustandes von Haaren. 25

Die Verbesserung des Zustandes des Haares besteht bevorzugt in der Härtung, Stärkung, Versiegelung (insbesondere nach dem Haarfärben oder -tönen), Re- strukturierung, Reparatur, Stabilisierung, Erhöhung von Glanz, Volumen und Kämmbarkeit, dem Schutz vor Umwelteinflüssen, dem Hitzeschutz (beim Fönen 30

oder Haarglättung mit einem heißen Eisen), der Vermeidung und der Verringerung von Haarspliss, der Verkürzung der Trockenzeit der Haare, der Erhöhung von Spannkraft und Elastizität der Haare sowie der Haltbarkeit der Dauerwelle.

5      Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von bestimmten nachstehend beschriebenen Silanen die Haarstruktur insgesamt, besonders aber die Oberfläche von Haaren derartig verändert wird, dass ein Schutz, eine Härtung, Versiegelung und Stärkung sowie die Erhöhung der Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder Bündelzugfestigkeit, insbesondere der stra-  
10     pazierten und geschädigten Haare erfolgt.

Neben der noch nachfolgend beschriebenen Pflegewirkung, die aus der Beeinflussung der Haaroberfläche (Cuticula) resultiert, zeigte sich auch eine Repair-Wirkung. Diese geht auf Veränderungen im Inneren des Haares (Cortex) zurück.  
15     Es wurden die Zugkräfte gemessen, die oxidativ (durch Bleichen) vorgeschädigte Haare zum Zerreißen bringen. Überraschend wurde gefunden, dass diejenigen Haare, die nach der oxidativen Schädigung mit einem hier beschriebenen Silan enthaltenden Mittel behandelt worden waren, eine signifikante Erhöhung der zum Reißen notwendigen Kräfte aufwiesen.

20     Damit verbunden wird nicht nur eine Restrukturierung (Repair) von geschädigten Haare ermöglicht, sondern auch ein protektiver Effekt, der einer Schädigung dieser Materialien vor oder während einer Exposition mit entsprechenden Noxen entgegenwirkt und sie zu verhindern oder zu vermindern vermag.

25     Neben diesen von durch exogene Noxen hervorgerufenen nachteiligen Veränderungen kann das erfindungsgemäße Mittel auch bei durch physiologische Prozesse bedingten Zuständen oder Änderungen der Struktur von Haare vorteilhafte Wirkungen entfalten; beispielsweise bei altersbedingtem brüchigem Haar oder  
30     bei feinem Haar, welches angeboren oder altersabhängig erworben sein kann (Babyhaar, Altershaar).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung gemäß Anspruch 1. Die bevorzugt verwendeten Silane sind in den Ansprüchen 2 bis 5 angegeben. Besonders bevorzugt verwendete Silane sind solche nach den Ansprüchen 6 bis 10, wobei die Silane nach Anspruch 9 und 10 ganz besonders bevorzugt werden.

Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Silane der Formel (I) sind die nachfolgenden:

- 3-(Trimethoxysilyl)propyldimethyloctadecyl-ammoniumchlorid,
- 10 3-(Trimethoxysilyl)propylmethyldi(decyl)-ammoniumchlorid,  
3-Chloropropyltrimethylsilan, Octadecyltrimethoxysilan,  
Methyldifluorosilan, Dimethyldifluorosilan, Methyltrifluorosilan,  
Dimethyldifluorosilan, Dimethylfluorosilan, Trimethylfluorosilan,  
Ethyldimethylfluorosilan, Ethyltrifluorosilan,
- 15 Triethylfluorosilan, Triphenylfluorosilan,  
Diphenyldifluorosilan, Pentafluorophenyldimethylchlorosilan,  
Phenyltrifluorosilan, Triphenylfluorosilan,  
Trifluoromethyltrimethylsilan, Hexyltrifluorosilan,  
Bis(pentafluorophenyl)dimethylsilan, (Trifluoromethyl)trimethylsilan,
- 20 Trifluoromethyltrimethylsilan, Vinyldimethylfluorosilan,  
Tetrafluorosilan, Trifluoromethyltriethylsilan,  
Trifluoromethyltrimethylsilan, Chloromethyl-dimethyl-fluorosilan,  
3-(Heptafluoroisopropoxy)propyltrichlorosilan,  
3-(Heptafluoroisopropoxy)propyltriethoxysilan,
- 25 Hexafluorodisilan, Triethoxyfluorosilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyldimethylchlorosilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan,
- 30 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyldimethylchlorosilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctylmethyldichlorosilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltrichlorosilan,

1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethyldimethoxysilan,  
1H,1H,2H,2H-Perfluorotetradecytriethoxysilan,  
~~(3,3,3-Trifluoropropyl)dimethylchlorosilan,~~  
~~(3,3,3-Trifluoropropyl)dichloromethylsilan,~~  
5 (3,3,3-Trifluoropropyl)methyldimethoxysilan,  
~~(3,3,3-Trifluoropropyl)trichlorosilan,~~  
~~(3,3,3-Trifluoropropyl)trimethoxysilan,~~  
Bis(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)dimethylsiloxy)methylchlorosilan,  
(3-Heptafluoroisopropoxy)propyltrichlorosilan,  
10 (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)dimethylchlorosilan,  
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldichlorosilan,  
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan,  
Pentafluorophenyldimethylchlorosilan, Pentafluorophenylpropyltrichlorosilan,  
Pentafluorophenylpropyldimethylchlorosilan, Pentafluorophenyltrimethylsilan,  
15 Pentafluorophenylpropyltrimethoxysilan, Pentafluorophenyltriethoxysilan,  
Pentafluorophenylpropylmethyldichlorosilan,  
(3,3,3-Trifluoropropyl)dimethylchlorosilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)trichlorosilan,  
(3,3,3-Trifluoropropyl)methyldichlorosilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)trimethoxysilan,  
Trifluoropropyltris(dimethylsiloxy)silan, Pentafluorophenylethoxydimethylsilan,  
20 Vinyl-(trifluoromethyl)dimethylsilan, Vinyl-(3,3,3-trifluoropropyl)dimethylsilan,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{18}H_{37}Cl^-$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{18}H_{37}Br^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{10}H_{21}Cl^-$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{10}H_{21}Br^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_8H_{17}Cl^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{10}H_{21}Cl^-$ ,  
25  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}Cl^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{14}H_{29}Cl^-$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}Cl^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{20}H_{41}Cl^-$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(C_4H_9)_3Cl^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_3Cl^-$ ,  
 $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{18}H_{27}Cl^-$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_6CF_3$ ,  
30  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_8CF_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_{10}CF_3$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_{12}CF_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_{14}CF_3$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHC(O)(CF_2)_{16}CF_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHSO_2(CF_2)_7CF_3$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2(CH_2)_3NHC(O)(CH_2)_6CH_3$ ,

(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub>,  
5 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CF<sub>3</sub>,  
10 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(O)(CF<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CF<sub>3</sub>,  
15 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CF<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CF<sub>3</sub>,  
Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan: NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Aminopropyltrimethoxysilan: NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
20 3-Aminopropyltriethoxysilan: NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Chloropropyltrimethoxysilan: Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Chloropropyltriethoxysilan: Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Chloropropyltrichlorosilan: Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>,  
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
25 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
Methyldichlorosilan: CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>, Silanmodifizierte Melamine: Dow Corning Q1-  
6106, Natrium(trihydroxysilyl)propylmethylphosphonate: NaO(CH<sub>3</sub>O)P(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>  
30 Si(OH)<sub>3</sub>, Trichlorosilane, SiHCl<sub>3</sub>, n-2-Vinylbenzylamino-ethyl-3-  
aminopropyltrimethoxysilan HCl: Dow Corning Z-6032,  
Vinyltriacetoxysilan: H<sub>2</sub>C=CHSi(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

Vinyltrimethoxysilan:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
Vinyltriethoxysilan:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ , Vinyltrichlorosilan:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$ ,  
Dimethyldichlorosilan:  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , Dimethylmethoxysilan:  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  
Diphenyldichlorosilan:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ , Ethyltrichlorosilan:  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_3$ ,

5 Ethyltrimethoxysilan:  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
Ethyltriethoxysilan:  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ , Isobutyltrimethoxysilane, n-Octyltriethoxysilan, Methylphenyldichlorosilane:  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ ,  
Methyltrichlorosilan:  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , Methyltrimethoxysilane:  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
Phenyltrichlorosilan:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ , Phenyltrimethoxysilan:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,

10 n-Propyltrichlorosilan:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$ , n-Propyltrimethoxysilan:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
Siliciumtetrachlorid:  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_{3n}$ ,  
 $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  
Decyltrichlorosilan, Dichloromethyl(4-methylphenethyl)silan,  
Diethoxymethylphenylsilan, [3-(Diethylamino)propyl]trimethoxysilan,

15 3-(Dimethoxymethylsilyl)-1-propanethiol, Dimethoxymethylvinylsilan,  
3-[Tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl-methacrylate, Trichloro[4-(chloromethyl)phenyl]silan, Methylbis(trimethylsilyloxy)vinylsilan,  
Methyltripropoxysilan und Trichlorocyclopentylsilan.

20 Eine optimale Wirkung bezüglich der Verbesserung des Haarzustandes wird erreicht mit einem mit mindestens einem Fluoralkylrest substituierten Silan der Formel

(IX)  $(\text{R}_c\text{O})_3\text{SiR}_d$

25 wobei  $\text{R}_c$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und  $\text{R}_d$  die Bedeutung geradkettiger oder verzweigter fluorierter oder perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, hat.

30 Der Einsatz von Fluorverbindungen als hydrophobierende Komponente ist beispielsweise von der Herstellung niedrigenergetischer Oberflächen als Easy-to-

clean-Oberflächen bekannt, die aufgrund dieser verringerten Energie nur noch sehr wenig Schmutz anlagern und mit einem sehr geringen Reinigungsaufwand zu säubern sind. Es wurde nun gefunden, dass diese Verbindungen im Bereich der Haarkosmetik zur Verbesserung des Haarzustandes verwendet werden

- 5 können. Eine Erniedrigung der Oberflächenenergie der Haare führt hierbei zu einer verminderten Ablagerung von Schmutz und Fett. Die Haare fühlen sich so länger sauber an. Weiterhin ist eine Hydrophobierung der Haare durch Verwendung der Fluoralkylsilanverbindungen möglich, so dass eine wasserabweisende Wirkung erzielt werden kann. Die Haare könnten so weniger aufquellen, werden 10 schneller trocken und bei feuchter Witterung kann vermieden werden, dass die Haare sich kräuseln. Zusätzlich besitzen die Fluorsilane eine glättende Wirkung. Die Kämmbarkeit der Haare kann hierdurch gesteigert und spröde, trockene Spitzen vermieden werden. All diese Wirkungen verbessern den Zustand des Haares.

15

Falls nichts anderes angegeben ist, haben in der vorliegenden Patentanmeldung die nachfolgend in Anführungszeichen angegebenen Bezeichnungen die folgenden Bedeutungen:

- 20 Eine „hydrolysierbare Gruppe“ ist eine Gruppe, die in Wasser oder einer sauren wässrigen Lösung innerhalb kurzer Zeit hydrolysiert; Beispiele für solche Gruppen sind F, Cl, Br, OH, Acetyl, Acetoxy, Acyl, Acyloxy und Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- 25 "Alkyl" ist eine geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie insbesondere Methyl ("Me"), Ethyl ("Et"), n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Octyl, Decyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Eicosyl und Tetracosyl.
- 30 "Hydroxyalkyl" ist eine Alkylgruppe mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, wie zum Beispiel -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH oder -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH(OH)CH<sub>3</sub>.

"Alkoxy" ist eine Alkylgruppe, welche an ein endständiges Sauerstoffatom gebunden ist.

5 "Polyalkylether" sind Alkohole, welche durch Etherbindungen miteinander verbunden sind; sie können ein durchschnittliches Molekulargewicht bis zu 10.000 g/mol haben.

10 "Alkylglycol" ist ein Alkylrest, verbunden über eine Etherbindung mit einem Glykolrest, beispielsweise Butylglycol.

"Alkypolyglykol" soll einen Alkylrest darstellen, der über eine Etherbindung mit einem Polyglykol verbunden ist. Die Alkypolyglykole sollen ein durchschnittliches Molekulargewicht bis hinauf zu 10.000 g/mol haben.

15 "Aryl" und "aromatisch" sind austauschbar und bedeuten ein Molekül oder einen Rest, dessen Atome einen oder mehrere Ringe mit konjugierten Doppelbindungen bilden, insbesondere Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen; Beispiele für entsprechende Reste sind Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Benzylidin, Xylyl, Styrol, 20 Styryl, Phenethyl und Phenylen,

"Substituiert" bedeutet den Ersatz mindestens eines Wasserstoffatoms durch ein Halogen, insbesondere Br, Cl oder F, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe.

25 "Verzweigt" bedeutet eine verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe; zum Beispiel Isobutyl, 1-Butyl, Isopropyl,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

30 "Acyl" bedeutet die von organischen Säuren abgeleitete Gruppe der Formel  $\text{R}'\text{CO}$  worin  $\text{R}'$  ein Alkylrest ist.

"Acyloxy" bedeutet die von organischen Säuren abgeleitete Gruppe der Formel R'COX' worin R' ein Alkylrest ist und X', anstatt einer Hydroxylgruppe, ein Sauerstoffatom bedeutet, das an eine andere Gruppe gebunden ist.

- 5 Der Ausdruck "perhalogeniert" bedeutet einen Kohlenwasserstoffrest, bei dem sämtliche Wasserstoffatome durch F, Cl oder Br ersetzt wurden. "Halogeniert" bedeutet hingegen, dass mindestens ein Wasserstoffatom durch F, Cl oder Br ersetzt wurde.
- 10 Der Ausdruck "perfluoro" bedeutet einen Kohlenwasserstoffrest, bei dem sämtliche Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurden. "Fluoriert" bedeutet hingegen, dass mindestens ein Wasserstoffatom durch Fluor ersetzt wurde.

Es können auch beliebige Gemische der Silane oder deren Salze für den genannten Zweck verwendet werden.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Ansprüchen wiedergegeben.

- 20 Die Verwendung erfolgt, indem die Haare mit einem das Silan enthaltenden Mittel in Kontakt gebracht werden und dieses nach Applikation vorzugsweise dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.
- 25 Bevorzugt ist es, wenn das Silan in einer Menge von 0,001 bis 30,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, in dem verwendeten Mittel enthalten ist.

30 Das erfindungsgemäße verwendete Mittel kann in allen geeigneten Formulierungen vorliegen, die für Haarkosmetika bekannt sind.

Insbesondere kann das Mittel als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Mittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Im Falle eines Einkomponentenpräparates enthält das Mittel das Silan zusammen mit geeigneten kosmetischen Hilfs- und Trägerstoffen (beispielsweise Verdickern, Säuren, Duftstoffen, Lösungsmitteln, Salzen, Netzmitteln und/oder UV-Absorbern).

10 Liegt das Mittel in Form eines Mehrkomponentenpräparates vor, kann dieses aus mindestens zwei verschiedenen, bis zur Anwendung voneinander räumlich getrennten Komponenten bestehen. Eine erste Komponente kann entweder das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Silan (Wirkstoff) für sich allein enthalten oder der Wirkstoff kann zusammen mit einem Hilfsstoff (zum Beispiel ein Verdickungsmittel), vorteilhafter Weise in fester trockener Form (zum Beispiel als Pulver in verpresster oder nicht-verpresster Form, als Granulat oder Tablette), vermischt in dieser ersten Komponente vorliegen. Eine zweite oder weitere Komponente enthält nur Hilfs- und Trägerstoffe.

15 20 Es ist aber auch möglich, dass in einem Mehrkomponentenpräparat verschiedene Komponenten verschiedene Wirkstoffe gemäß der vorliegenden Erfindungen einzeln oder als Gemisch enthalten, entweder für sich allein oder zusammen mit verschiedenen Hilfsstoffen vermischt und die weiteren Komponenten nur Hilfs- und Trägerstoffe enthalten.

25 30 Erfindungsgemäß umfasst wird die Verwendung einer Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Einkomponentenpräparat oder als Mehrkomponentenpräparat vorliegt. Liegt das verwendete Mittel als Mehrkomponentenpräparat vor, so umfasst es eine erste Komponente, die das Silan mit oder ohne Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und eine zweite Komponente, welche die übrigen Bestandteile enthält. Das verwendete Mittel kann ferner als Mehrkomponentenpräparat mit mindestens drei verschiedene Komponenten vorliegen, wobei

mindestens eine der Komponenten das Silan enthält und die übrigen Komponenten die restlichen Bestandteile enthalten.

Es ist selbstverständlich, dass zur Herstellung eines gebräuchsfertigen Mittels die 5 räumlich getrennt vorliegenden einzelnen Komponenten einer Mehrkomponentenpräparation kurz vor deren erfindungsgemäßer Verwendung vermischt werden müssen.

Das erfindungsgemäß verwendete Mittel kann zusätzlich Träger- und Hilfsstoffe, 10 wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol; weiterhin Lösungsvermittler, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, 15 Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate; Salze wie z. B. NaCl; Puffersubstanzen wie Ammoniumhydrogencarbonat; Thiole, Ketocarbonsäuren (Oxocarbonsäuren), insbesondere  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, bzw. deren physiologisch verträgliche Salze, UV-Absorber, Parfüme, Farbstoffe, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain; Treibmittel wie z. B. Propan, Butan, Dimethyl- 20 ether, N<sub>2</sub>O und Kohlendioxid, enthalten.

25

Die vorstehend erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel Wasser in einer Menge von 0,1 bis 95 Gew.%, die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von insgesamt 0,2 30 bis 30 Gewichtsprozent, die Alkohole in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 50 Gewichtsprozent, die Trübungsmittel, Parfümöl, Konservierungsstoffe und Farbstoffe in einer Menge von jeweils 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, die Puffersub-

stanzen in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, sowie haarkonditionierende und haarpflegende Bestandteile in einer Menge von jeweils 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel und Lösungsvermittler in einer Menge von insgesamt 0,5 bis 20 Gewichtsprozent in diesem Mittel enthalten sein können.

Der pH-Wert des Mittels beträgt bevorzugt 2,0 bis 10,0, insbesondere 3,0 bis 9,0 und ganz besonders bevorzugt 3 bis 6. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Säuren, beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Ammoniak, Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Bei der Behandlung von Haaren kann das Mittel sowohl im Haar verbleiben oder aber nach der Anwendung ausgespült werden. Im letzteren Fall beträgt die Einwirkungszeit des Mittels, je nach Temperatur (etwa 20 bis 60 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 50 Grad Celsius), 10 Sekunden bis 60 Minuten, insbesondere 5 bis 20 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr die Repairwirkung (Versiegelung, Härtung, Restrukturierung) beschleunigt werden kann; daher ist die Anwendung von Wärme bevorzugt. Nach Beendigung der Einwirkungszeit kann das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen werden.

Bei den für die erfindungsgemäße Verwendung geeigneten Konfektionierungen des Mittels handelt es sich vorzugsweise um Shampoos, Spülungen, Kuren, Schäumen, Festiger, Haargele, Haarsprays, Haarfärbemittel, Haartönungen, Dauerwellmittel, Dauerwellvorbehandlungsmittel, Fixierungen, Haarglättungsmittel oder Brillantinen.

Die erfindungsgemäße Verwendung bezieht sich auf die Anwendung vor, während und nach einer kosmetischen Haarbehandlung.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Verwendung die Nachbehandlung nach chemischen und/oder physikalischen Behandlungen von Haaren, insbesondere einer Haarfärbung, einer Haartönung, einer Haarbleichung oder nach einer Haardauerverformung, um Haarschäden zu reparieren sowie das Haar zu versiegeln.

Es konnte festgestellt werden, dass die erfindungsgemäße Verwendung eines Mittels mit einem Gehalt an mindestens einem Silan der Formel (I) eine deutliche Strukturverbesserung und Versiegelung zuvor geschädigter keratinischer Fasern ermöglicht, die sich mit einer Erhöhung der Reißkraft nachweisen lässt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher insbesondere die Verwendung der hier beschriebenen Silane zur Verbesserung des Haarzustandes nach einer Haarfärbebehandlung.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren zum Färben und gleichzeitigen Verbessern des Zustandes von menschlichen Haaren, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Haare

- 20 (a) 5 bis 40 min lang mit einem direktziehenden Haarfärbemittel oder einem Oxidationshaarfarbmittel in Kontakt bringt,
- (b) das Haarfärbemittel gegebenenfalls mit Wasser abspült und das Haar gegebenenfalls trocknet,
- (c) so dann das Haar 1 bis 40 min lang mit einem ein Silan enthaltenden Mittel
- 25 nach einem der Verwendungsansprüche 1 bis 18 in Kontakt bringt,
- (d) das Haar gegebenenfalls mit Wasser abspült und gegebenenfalls trocknet.

Die Verbesserung des Haarzustandes kann auch erfolgen, in dem das verwendete Haarfärbemittel (oxidativ oder temporär) das Silan der Formel (I) enthält.

- 30 Dieses erfindungsgemäße Verfahren zum Färben und gleichzeitigen Verbessern des Zustandes von menschlichen Haaren, ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Haar 1 bis 40 min lang mit einem direktziehenden Haarfärbemittel (Haartö-

nungsmittel) oder einem Oxidationshaarfärbemittel in Kontakt bringt, das 0,01 bis 10 Gew.% eines Silans gemäß der Formel (I) enthält und das Haar sodann wäscht oder ausspült und schließlich trocknet.

- 5 Das erfindungsgemäß verwendete Mittel zur oxidativen Färbung von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens einen Oxidationshaarfarbstoff, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Silans der Formel (I) oder dessen Salz enthält, ist ebenfalls neu und daher Erfindungsgegenstand.
- 10 Das Haar kann entweder mit „direktziehenden“ Haarfarbstoffen nur an der Oberfläche angefärbt bzw. getönt werden oder mit Oxidationshaarfarbstoffen auch im Haarinneren und damit permanent gefärbt werden. Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft beide Haarfärbeverfahren.
- 15 Beim oxidativen Färben wird das Haar mit einem durch Vermischen einer speziellen Farbstoffträgermasse auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination mit einer speziellen Oxidationsmittelzubereitung erhaltenen Haarfärbemittel behandelt.
- 20 Die erste Komponente wird als Farbstoffträgermasse bezeichnet und enthält die Farbstoffe. Sie kann als Flüssigkeit, Gel oder auch als Emulsion vorliegen. Die zweite Komponente ist eine wässrige, flüssige, cremeförmige oder pulverförmige Oxidationsmittelzubereitung.
- 25 Die Färbung entsteht durch die Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels, zum Beispiel Wasserstoffperoxid.

In der Färbepraxis wird die Farbträgermasse (Komponente A) vor der Anwendung mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung, -emulsion oder -creme (Komponente B) vermischt, beispielsweise in einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2, wobei die Vermischung der Farbträgermasse mit der Wasserstoff-

peroxidzubereitung, zum Beispiel in einer Auftrageflasche, mit der das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel nach dem Mischen auf das zu färbende Haar aufgebracht wird, erfolgen kann.

5 Die Farbträgermasse der Komponente (A) enthält als Oxidationshaarfarbstoffe mindestens eine Kupplersubstanz und mindestens eine Entwicklersubstanz sowie gegebenenfalls zusätzlich mit sich selbst kuppelnde Farbvorstufen und gegebenenfalls zur Nuancierung zusätzlich direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe.

10

Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden in den Haarfärbemitteln entweder in Form der freien Base oder in Form ihrer physiologisch unbedenklichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel als Chlorid, Sulfat, Phosphat, Acetat, Propionat, Lactat oder Citrat, eingesetzt.

15

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen werden vorzugsweise in etwa äquimolarer Menge eingesetzt. Es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplersubstanzen gegenüber den Entwicklersubstanzen in einem Überschuss oder Unterschuss verwendet werden, wobei sowohl die Entwicklerkomponente ein

20 Gemisch von bekannten Entwicklersubstanzen als auch die Kupplerkomponente ein Gemisch von bekannten Kupplersubstanzen darstellen kann.

Als geeignete Entwicklersubstanzen sind beispielsweise zu nennen:

1,4-Diamino-benzol (p-Phenyldiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol  
25 (p-Toluylendiamin), 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminobenzylalkohol,  
1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol,  
1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol,  
4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin,  
4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-  
30 Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-

Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-  
5 (1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorophenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

10

Als geeignete Kupplersubstanzen sind beispielsweise zu nennen:

N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol,  
2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol,  
15 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol,  
1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-  
20 methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol,  
5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)ö-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)-

amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 4-( $\beta$ -Hydroxyethylamino)-1,2-methylendioxybenzol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 5-Hydroxy-1,3-benzodioxol, 5-Amino-1,3-benzodioxol, 4-Methoxy-1-naphthol, 2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, 2,4-Dihydroxyphenol-ether wie 2,4-Dihydroxyanisol und 2,4-Dihydroxyphenoxyethanol.

Die Gesamtmenge der in der Komponente (A) enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt etwa 0,01 bis 12,0 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 4,0 Gewichtsprozent.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe wie Diamond Fuchsine (C.I. 42 510) und Leather Ruby HF (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Nitro-4-(n-hydroxyethylamino)-anilin, 2-N- $\beta$ -Dihydroxypropylamino-5-(N-methyl,N-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol und 2-Amino-4-nitrophenol, Azofarbstoffe wie Acid Brown 4 (C.I. 14 805) und Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Anthrachinonfarbstoffe wie Disperse Violet 4 (C.I. 61 105), Disperse Blue 1 (C.I. 64 500), Disperse Red 15 (C.I. 60 710), Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon und 1,4-Diaminoanthrachinon, in der Komponente (A) enthalten sein.

Die Komponente (A) kann weiterhin auch mit sich selbstkuppelnde Farbvorstufen, wie zum Beispiel 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder auch 2-Propyl-amino-5-aminopyridin, enthalten.

5 Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe und der mit sich selbst kuppelnden Farbstoffvorstufen beträgt in der Komponente (A) etwa 0,01 bis 7,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4,0 Gewichtsprozent.

Die Komponente (A) enthält weiterhin eine Kombination von nichtionischen und  
10 anionischen oberflächenaktiven Verbindungen (sogenannten Tensiden oder Emulgatoren), vorzugsweise in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 1,0 bis 20 Gewichtsprozent. Als nichtionische oberflächenaktive Verbindungen können insbesondere oxethylierte C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkohole, oxethylierte Sorbitanfettsäure- (C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>)-partialester, oxethylierte  
15 Glycerinfettsäure- (C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>)-partialester oder Gemische dieser Verbindungen, wobei ein Oxethylierungsgrad von 1 bis 30, insbesondere von 2 bis 6, bevorzugt ist, oder (C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl)glucoside eingesetzt werden. Als anionische oberflächenaktive Verbindungen können insbesondere Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit einem C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylrest oder Gemische derselben eingesetzt werden, wobei  
20 ein Oxethylierungsgrad von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 6, bevorzugt ist. Als Aminosäure können sowohl neutrale als auch saure oder basische Aminosäuren verwendet werden. Beispiele für geeignete Aminosäuren sind Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Glutaminsäure und Arginin. Die Gesamtmenge an Aminosäuren beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsprozent.  
25

In der Komponente (A) sind vorzugsweise ferner 1- oder 2-wertige Alkohole, beispielsweise niedermolekulare C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Glykole, wie zum Beispiel Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol oder Butylenglykol, beziehungsweise deren Gemische enthalten, wobei die Einsatzmenge dieser Alkohole vorzugsweise gleich etwa 1 bis 40 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent, ist.

Gegebenenfalls können der Komponente (A) spezielle Pflegestoffe und/oder Wirkstoffe, wie zum Beispiel Proteinhydrolylate, beispielsweise Keratinhydrolylate, Elastinhydrolyate, Kollagenhydrolyate, Seidenproteinhydrolyate, Milcheiweißhydrolyate, Sojaproteinhydrolyate oder Weizenproteinhydrolyate; Panthenol; Allantoin; Pyrrolidoncarbon-säuren oder deren Salze; Pflanzenextrakte oder Vitamine; oder kationische Polymere; alleine oder in Kombination miteinander, zugesetzt werden, wobei diese Verbindungen vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, in der Komponente (A) enthalten sind.

Darüberhinaus können in der Komponente (A) Antioxidantien, wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, oder Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiamino-tetraacetat oder Nitritotriessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöl können in der Komponente (A) in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein.

Die Komponente (B) enthält als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melanin und Natriumborat, wobei das Oxidationsmittel vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 18 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 4 bis 14 Gewichtsprozent eingesetzt wird. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung von 1 bis 18 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid

Falls die oxidationsmittelhaltige Komponente (B) emulsionsförmig vorliegt, kann sie vorteilhaft Fettalkohol sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft enthalten, wobei C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkohole, insbesondere Cetylalkohol und Stearylalkohol oder deren Gemische, bevorzugt sind. Die Einsatzmenge des Fettalkohols in der Komponente (B) beträgt etwa 2 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 12 Gewichtsprozent. Die Komponente (B) enthält vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, eines

Polypropylenglykolethers, Polyethylenglykolethers oder Polyethylenglykol/Polypropylenglykolethers. Als Polypropylenglykolether, Polyethylenglykolether oder Polyethylenglykol/Polypropylenglykolether können beispielsweise genannt werden: PPG-16 Butyl Ether, der PPG-1-PEG-9 Lauryl Glykol Ether, PPG-38

5 Buteth-37 oder PPG-1-PEG-9 Lauryl Ether. Die Komponente (B) enthält vorteilhaft ferner etwa 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise jedoch etwa 1 bis 7 Gewichtsprozent an Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer oder Acrylates/Ceteth-20 Itaconate.

10 Die vorstehenden Gewichtsprozentangaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmenge der Komponente (A) beziehungsweise auf die Gesamtmenge der Komponente (B).

15 Das Haarfärbemittel zum temporären Färben bzw. Tönen von Haaren mit direktziehenden Haarfarbstoffen entspricht in seiner Zusammensetzung der Komponenten (A), enthält jedoch als Haarfarbstoffe keine Oxidationshaarfarbstoffe oder mit sich selbst kuppelnde Farbstoffvorstufen, sondern lediglich einen oder mehrere der vorstehend genannten oder anderer direktziehenden Farbstoffe in den angegebenen Mengen.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verbesserung des Haarzustandes nach dem Haarefärben wird die Farbträgermasse (Komponente (A)) unmittelbar vor dem Gebrauch mit der Wasserstoffperoxidzubereitung (Komponente (B)) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3, vermischt bzw. das temporäre Haarfärbemittel direkt verwendet und eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des gebrauchsferigen Haarfärbemittels, je nach Haarfülle im allgemeinen 60 bis 160 g, auf das vorzugsweise zuvor gewaschene Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von etwa 5 bis 40 Minuten, vorzugsweise etwa 20 bis 30 Minuten, bei 15 bis 50

25 Grad Celsius wird das Haar mit Wasser ausgespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und vorzugsweise getrocknet. Sodann wird das Haar mit dem vorstehend beschriebenen, das Silan enthaltenden Mittel behandelt.

30

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der Silane der Formel (I) oder deren Salze, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, in einem Dauerwellvorbehandlungsmittel. Das Dauerwellvorbehandlungsmittel wird vor der Anwendung der Dauerwellmittel (Reduktionsmittel und oxidative Fixierung) mit den Haaren, besonders den Haarspitzen, in Kontakt gebracht. Das Silan versiegelt bevorzugt die besonders geschädigten Stellen des Haares – insbesondere die Haarspitzen – und schützt sie so vor der Einwirkung des danach anzuwendenden reduzierenden Dauerwellmittels.

Alle in der vorliegenden Beschreibung genannten Prozentangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzung, dar.

15

### Versuche

#### Messung der Auswaschbarkeit der Haarfarbe

Gebleichte und dauer gewellte menschliche Haarsträhnen wurden zunächst mit einem handelsüblichen Oxidationshaarfärbemittel Koleston Perfect Nuancen 4/6, 6/45 oder 8/46 (Hersteller: Wella AG/Darmstadt) in an sich bekannter Weise gefärbt. Die Farbintensität ( $E^0$ ) wurde am getrockneten Haar mit einem handelsüblichen Farbmessgerät Minolta Chroma-Meter II Reflectance gemessen. Nun wurde eine 1%-ige, 3%-ige oder 5%-ige wässrige Lösung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan (PFOS) entweder ohne vorherigem Ansäuern des Haares mit Zitronensäurelösung (Versuch Nr. 2 bis 4) oder mit Ansäuern des Haares mit 2%-iger Zitronensäurelösung (Versuch Nr. 5 bis 7) auf das Haar aufgebracht, nach 15 Minuten Einwirkungszeit mit Wasser abgespült und das Haar schließlich getrocknet. Anschließend wurde das Haar mit einem handelsüblichen Shampoo 5 Minuten lang gewaschen, mit Wasser gespült und erneut getrocknet. Sodann wurde die Farbintensität E erneut gemessen. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die berechneten Farbintensitätsdifferenzen ( $\Delta E$ ) zwischen der anfänglichen

Farbintensität ( $E^o$ ) und der Farbintensität nach der Haarwäsche (E) in Abhängigkeit von der verwendeten Konzentration der Silanlösung. Versuch 1 zeigt zum Vergleich das Ergebnis an einer Strähne, die nach dem Färben nicht mit einer Silanlösung behandelt wurde (Standard).

5

Die Tabelle 1 zeigt, dass gegenüber dem Standard ohne Anwendung einer Silanlösung (Versuch 1) durch die Versiegelung des Haares mit den Silanlösungen nach einer Oxidationshaarfärbung (Versuche 2 bis 7) die Auswaschbarkeit der Färbung drastisch verringert wird, so dass eine ausgezeichnete Farbbeständigkeit erreicht wird.

10

**Tabelle 1: Messung der Auswaschbeständigkeit der Haarfärbung**

Farbdifferenz Koleston Perfect-Nuance		$\Delta E$ 4/6	$\Delta E$ 6/45	$\Delta E$ 8/46
Versuch Nr.	Silankonzentration			
1	ohne	10,69	16,54	6,33
2	1%	7,79	7,59	3,74
3	3%	7,35	7,14	2,67
4	5%	4,12	5,56	3,49
5	1%	3,34	1,87	0,81
6	3%	2,65	2,36	1,31
7	5%	1,64	2,43	0,65

### Messung der Repairwirkung

Das Organosilan, z. B. das bevorzugte Fluorsilan, wurde in Isopropanol gelöst und in den nachfolgenden Versuchen 1 und 4 (Tabelle 2) mit Wasser vorhydrolysiert. Das Haar wurde sodann jeweils 1 Minute lang mit der das Organosilan enthaltenden Zubereitung behandelt. Die so beschichteten Haare wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Ermittlung der Reißkraft von Haaren, die ein Indikator für die strukturelle Integrität des Haarcortex und damit ein Maß für den Schädigungsgrad ist, erfolgt durch für diese Zwecke übliche Zug-Dehnungs-Messungen. Von jeder Haarsträhne werden 20 Einzelhaare ausgewählt und die einzelnen Haardurchmesser mit einem computergesteuerten Lasermikrometer bestimmt. Anschließend wird mit einem Zug-Dehnungs-Meßgerät (MTT 160/600 Series Miniature Tensile Tester, Serial No. 600.95.05.001, Fa. DIA-STRON Ltd., England) die Kraft gemessen, die nötig ist, um die einzelnen Haare zum Zerreißen zu bringen.

Aus diesen einzelnen, aufgrund der unterschiedlichen Haardurchmesser voneinander abweichenden Reißkraft-Meßwerten wird die sog. Bündelzugfestigkeit (BZF) ermittelt, indem aus den Einzelwerten unter Berücksichtigung der jeweiligen Haardurchmesser die Reißkraft für einen Haardurchmesser von 0,08 mm (mittlerer Durchmesser) errechnet wird. Durch Einbeziehung der Haardichte erfolgt schließlich die Umrechnung in die Einheit der Bündelzugfestigkeit (cN/tex). Je größer der Zahlenwert der Bündelzugfestigkeit, desto geringer ist die Haarschädigung.

Es wurde festgestellt, dass der Zusatz von Organosilan eine deutliche Haarstärkung bzw. Repairwirkung bewirkt.

### Messung der Kämmbarkeitsverbesserung

Die Kämmbarkeit des Haares ist ebenfalls ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Haarzustandes. Verschiedene äußere Einwirkungen wie bestimmte kosmetische Behandlungen (Bleichen, Färben, Dauerwellen), Bewetterung,

häufiges Kämmen und Bürsten verschlechtern die Kämmbarkeit des Haares, was auf eine Schädigung der Cuticula zurückzuführen ist.

Das Prinzip der meisten Verfahren zur messtechnischen Erfassung der Kämmbarkeit besteht darin, die Kraft (Kämmkraft) zu messen, die nötig ist, um einen Kamm unter exakt definierten Randbedingungen durch eine Haarsträhne zu kämmen.

Im Rahmen der eigenen Untersuchung wurde dazu eine automatisierte Apparatur verwendet, bei der ein mechanischer Greifarm die zu untersuchenden Strähnen aus einem Lager holt und auf den Haken einer Kraftmessdose hängt. Dann werden die Strähnen nacheinander mehrmals automatisch mit konstanter Geschwindigkeit gekämmt und für jeden Kämmvorgang wird die Kämmkraft N (Newton) als Funktion der Kämmstrecke (Strähnenlänge) aufgenommen. Die angegebenen Kämmkraftwerte ergeben sich schließlich aus einer Mittelwertbildung der Kämmkräfte über die Kämmstrecke. Je geringer die Kämmkraft ist, desto besser ist die Kämmbarkeit des Haares.

Die Messungen an Haaren, die mit Silanhaltigen und Silanfreien Shampoos behandelt wurden, ergaben folgende Ergebnisse:

Geschädigtes Haar (blondiert) wurde behandelt mit dem Shampoo nach Beispiel 2 jedoch ohne Organosilan (die Menge an Organosilan wurde durch Wasser ersetzt). Die Kämmkraft verringert sich durch den Gehalt an 1 Gew.% Organosilan um etwa 8%. Der Zusatz von Organosilan (PFOS) bedingt somit eine deutlich feststellbare Verbesserung der Nasskämmbarkeit des Haares.

Die Organofluorsilane 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS) und 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan (PFDS) wurden in Isopropanol gelöst und bei den Proben 1 und 4 mit Wasser 1 Stunde lang vorhydrolysiert. Dabei wurden den Silanlösungen jeweils die halben stöchiometrischen Menge an Wasser zugesetzt. Die Versuche wurden mit unterschiedlich lang gebleichten Haaren

durchgeführt. Die Bleichdauer betrug von 5 min bis 30 min. Die Haarsträhnen wurden jeweils vollständig in die Silanlösungen eingetaucht, um einen Einfluss der Tauchtiefe auf die Ergebnisse der nachfolgend ausgeführten Kämmkraft- und Glanzmessungen auszuschließen. Die beschichteten Haare wurden anschlie-

5      ßend bei Raumtemperatur getrocknet. An den Strähnen Nr. 1 bis 12 wurde anschließend die Wasseraufnahmekapazität bestimmt. Diese Strähnen wurden außerdem mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. An den Strähnen Nr. 13 bis 20 wurden Kämm- kraft und Glanzmessungen durchgeführt.

10     Die durchgeführten Beschichtungen sind in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 angegeben.

**Tabelle 2: Beschichtung von Haarsträhnen mit Organofluorsilanen**

Haarprobe Nr.	Bleichdauer min	Silan	Silangehalt in Isopropanol	Zustand
1	30	PFOS	10 %	Silan vorhydrolysiert
2	30	PFOS	1 %	Haar angefeuchtet
3	30	PFOS	1 %	Haar trocken
4	30	PFOS	1 %	Silan vorhydrolysiert
5	30	PFDS	0,5 %	Haar trocken
6	30	PFDS	1 %	Haar trocken
7	30	PFDS	2 %	Haar trocken
8	5	PFDS	1 %	Haar trocken
9	10	PFDS	1 %	Haar trocken
10	15	PFDS	1 %	Haar trocken
11	20	PFDS	1 %	Haar trocken
12	25	PFDS	1%	Haar trocken

**Tabelle 3: Beschichtung von gebleichten und ungebleichten Haarsträhnen**

Haarprobe Nr.	Zustand	Silan	Silangehalt in Isopropanol
13	ungebleicht	PFDS	0,1%
14	gebleicht	PFDS	0,1 %
15	ungebleicht	PFDS	1 %
16	gebleicht	PFDS	1 %
17	ungebleicht	PFOS	0,1 %
18	gebleicht	PFOS	0,1 %
19	ungebleicht	PFOS	1 %
20	gebleicht	PFOS	1 %

5

### Charakterisierung

Die beschichteten Haare wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In den Abbildungen 1a und 1b sind zum Vergleich die Aufnahmen zweier mit vorhydrolysiertem 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan beschichteten Haarsträhnen dargestellt. Das Bild (1a) zeigt hierbei eine Strähne, bei der 10 % 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan in Lösung (Haarprobe 1) eingesetzt wurden. Im Bild (1b) wurden nur 1 % des Perfluorooctyltriethoxysilans (Haarprobe 4) verwendet. Beide Aufnahmen lassen erkennen, dass das Silan sehr gut auf die Haare aufzieht und einen geschlossenen Film auf der Haaroberfläche ausbildet, der bei Erhöhung der Konzentration deutlich dicker wird.

Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität

Die beschichteten Haare wurden vor der Messung zunächst für eine Stunde bei 50° C im Ofen getrocknet und sodann gewogen und so das 100%-Gewicht bestimmt. Die Haarsträhnen wurden anschließend bis auf einen Rest am oberen

5 Ende von 1 cm Länge in Leitungswasser eingetaucht, 10 Sekunden lang geschwenkt, abtropfen gelassen und zwei mal mit der Spitze auf Küchenpapier aufgetupft. Danach wurde erneut das Gewicht bestimmt. Eine zweite oder dritte Wägung erfolgte nach 10 beziehungsweise 45 Minuten. Zum Schluss wurden die Haare mit Küchenpapier abgetrocknet und nochmals gewogen.

10

In Abbildung 2 ist die Wasseraufnahmekapazität einer unbehandelten Haarsträhne (obere Kurve) im Vergleich zu einer mit dem Organofluorsilan beschichteten (untere Kurve) aufgetragen.

15 Deutlich erkennbar ist hier die verminderte Wasseraufnahme der beschichteten Haare. Die Organofluorsilanbehandlung führt zu einer Aufnahme von nur 40% der Wassermenge, die von den unbehandelten Haaren aufgenommen wird. Aufgrund dieser Tatsache wird auch die Trocknungszeit verkürzt. Derart behandelte Haare sind somit beispielsweise beim Fönen einer geringeren Belastung  
20 ausgesetzt, da Föndauer und Föntemperatur verringert werden können.

Im weiteren wurde die Abhängigkeit dieses Hydrophobierungseffektes von der Konzentration des eingesetzten Silans und von der Dauer der Haarbleichung untersucht. Wie sich bei den rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen  
25 zeigte, kann durch eine höhere Konzentration an Silan die Filmdicke auf den Haaren erhöht werden (vgl. Abbildung 1a und 1b). Bei der Messung der Wasseraufnahmekapazität zeigte sich, dass bei einem höheren Gehalt an Silan die Wasseraufnahme, entsprechend einer vollständigeren Bedeckung der Haaroberfläche, absinkt. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 3 deutet auf eine Sättigung hin, sobald die Haaroberfläche komplett mit Silan bedeckt ist.

Die Behandlung von Haaren mit Organofluorsilanen als hydrophobierende Komponente führt zu einer verringerten Wasseraufnahme der Haare. Die Trocknungszeit kann hierdurch verkürzt und eine Quellung der Haare, zum Beispiel bei feuchtem Wetter, verringert werden. Die Kämmbarkeit und der Glanz der Haare wird durch die Organofluorsilanbehandlung verbessert. Die Silane ziehen sehr gleichmäßig auf die Haare auf und bilden einen geschlossenen Film auf der Haaroberfläche aus. Sie eignen sich aufgrund dieser Eigenschaft hervorragend dazu, vorher gefärbtes Haar zu versiegeln und damit ein Auswaschen oder „Äusbluten“ der Farbe zu verhindern. Nach einer Haarfärbung angewandt, verbessern sie nicht nur den Haarzustand, sondern gewährleisten eine länger beständige Haarfärbung. Es wird dabei insbesondere die Schweiß-, Licht-, Dauerwell- und Waschbeständigkeit des gefärbten Haares deutlich verbessert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern.

15

### Beispiele

#### Beispiel 1: Haarspray

Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymer	2,00 Gew.%
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,16 Gew.%
Isopropanol	37,84 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS)	1,50 Gew.%
Parfümöl	0,10 Gew.%
Propan/Butan	ad 100,00 Gew.%

20

**Beispiel 2: Haarshampoo**

Natriumlaurylethersulfat (25%ige wässrige Lösung)	40,0	Gew.%
NaCl	4,0	Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS)	1,0	Gew.%
Wasser	ad 100,0	Gew.%

5

**Beispiel 3: Haarshampoo**

Natriumlaurylethersulfat (25%ige wässrige Lösung)	35,0	Gew.%
NaCl	3,0	Gew.%
Triethanolamin	4,0	Gew.%
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutamin-2-phenoxyethanol	0,1	Gew.%
Parfümöl	0,1	Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan (PFDS)	2,0	Gew.%
Wasser	ad 100,0	Gew.%

**Beispiel 4: Haarkur**

10

Glycerinmonostearat	6,0	Gew.%
Lanolinalkoxylat	2,0	Gew.%
Cetylalkohol	2,0	Gew.%
Gemisch aus Lanolinalkohol und Paraffinöl	1,0	Gew.%
Tris-(oligooxyethyl)-alkyl-ammoniumphosphat	1,5	Gew.%
Hydroxyethylcellulose	20,0	Gew.%
Citronensäure	0,1	Gew.%
Sorbinsäure	0,1	Gew.%
Parfümöl	0,1	Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS)	2,0	Gew.%
Wasser	ad 100,0	Gew.%

**Beispiel 5: Schaumkonditioner**

PVP/Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymer	5,00 Gew.%
PVP/PVA-Copolymer	1,00 Gew.%
Polyoxyethylen-12-cetylstearylalkohol	0,15 Gew.%
Parfümöl	0,10 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecytriethoxysilan (PFDS)	1,00 Gew.%
Propan/Butan	10,00 Gew.%
Wasser	ad 100,00 Gew.%

5

**Beispiel 6: Brillantine**

Candelillawachs	79,6 Gew.%
Paraffinöl	14,8 Gew.%
Isopropylmyristinat	4,6 Gew.%
Parfümöl	0,5 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan (PFOS)	0,5 Gew.%
	100,0 Gew.%

10 **Beispiel 7: Dauerwellmittel**

Thioglykolsäure (80%ige wässrige Lösung)	9,5 Gew.%
Ammoniak (25%ige wässrige Lösung)	1,6 Gew.%
Ammoniumcarbonat	4,5 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan (PFOS)	2,0 Gew.%
Parfümöl	0,2 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

**Beispiel 8: Dauerwellfixierung**

Wasserstoffperoxid	4,6 Gew.%
Citronensäure	0,2 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecytriethoxysilan (PFDS)	2,0 Gew.%
Parfümöl	0,1 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

5   **Beispiel 9: Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform**

Stearylalkohol	8,00 Gew.%
Paraffinöl	13,00 Gew.%
Wollfett	6,00 Gew.%
Parfüm	0,30 Gew.%
p-Toluylendiamin	0,70 Gew.%
Resorcin	0,05 Gew.%
Aminophenol	0,06 Gew.%
Ethyldiamintetraacetat (EDTA)	0,20 Gew.%
Ammoniak (2%ige wässrige Lösung)	2,00 Gew.%
Natriumsulfit	1,00 Gew.%
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan (PFOS)	1,00 Gew.%
Wasser	ad 100,00 Gew.%

## Patentansprüche

## 5 1. Verwendung mindestens eines Silans der Formel

(I)  $R_mSiX_{4-m}$ ,

wobei m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, R eine nicht hydrolysierbare organische Gruppe ist und X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, in einem kosmetischen Mittel zur Verbesserung des Zustandes von Haaren.

10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan  
die Formel15 (II)  $R_nSiX_{4-n}$ ,

hat, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, R eine nicht hydrolysierbare organische Gruppe ist und X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet.

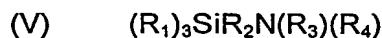
20 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan  
die Formel25 (III)  $R_oSiX_{4-o}$ ,

hat; wobei o eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, jede Gruppe R unabhängig voneinander substituiertes oder nicht substituiertes Alkyl mit je 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder substituiertes oder nicht substituiertes Hydroxylalkyl mit je 1 bis 16 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxylgruppen oder substituiertes oder nicht substituiertes Phenyl bedeutet und jedes X unabhängig voneinander Hydroxy, Halogen, Acetyl, Acetoxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine hydroxylierte Polymereinheit, Po-

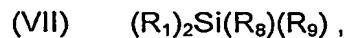
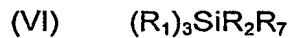
lyglycol, oder Polyalkylether mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass bei dem Silan der Formel (I), (II) oder (III), m, n oder o eine der ganzen Zahlen 1 oder 2 ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln

10



15



wobei jeweils

20  $R_1$  unabhängig Halogen oder  $R_6O$  ist, worin  $R_6$  ausgewählt ist aus H; Alkyl; Aryl, Acetyl; Acetoxy; Acyl; Acyloxy; Glycol; Polyglycol; Alkylglycol, Alkylpolyglycol; einem Monoester, gebildet durch Verknüpfen einer Carbonsäure mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen mit Glycol oder Polyglycol; Alkylphenol, substituiert mit Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, deren Ether oder

25 Sorbitanester;

$R_7$  bedeutet  $R_6$ , H, Halogen, halogeniertes oder perhalogeniertes Alkyl oder Aryl,  $NH_2(CH_2)_2NHR_2$ ,  $NH_2R_2$ ,  $C_3H_5O_2R_2$ ,  $C_4H_5O_2R_2$ ,  $NaO(CH_3O)P(O)R_2$ , oder  $CICH_2C_6H_4R_2$ ,

30  $R_8$  und  $R_9$  sind unabhängig voneinander  $R_7$ , Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Isobutyl, Phenyl oder n-Octyl;

$R_2$  ist  $R_6$ , Benzyl oder Vinyl;

$R_3$  and  $R_4$  sind unabhängig voneinander  $R_7$ , Hydroxyalkyl, Alkoxy oder Alkyl

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
R<sub>5</sub> ist Hydroxyalkyl, R<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Polyglycol, Alkyl, Alkoxy, Perfluoroalkyl,  
Perfluoroalkylsulfonat oder Perfluoroalkylcarboxylat oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gemein-  
sam einen Morpholin- oder ein anderes cyclisches or heterocyclisches Mo-  
lekül darstellen und  
Y ein übliches Anion zur Bildung des Salzes der Verbindungen der For-  
men IV, V, VI oder VII ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Silan ausgewählt ist aus den Verbindungen  
3-(Trimethoxysilyl)propyldimethyloctadecyl-ammoniumchlorid,  
3-(Trimethoxysilyl)propylmethyldidecyl-ammoniumchlorid,  
3-Chloropropyltrimethylsilan, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, Octadecyltri-  
methoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan und 1H,1H,2H,2H-  
Perfluorodecyltriethoxysilan.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Silan ausgewählt ist aus den Verbindungen  
NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>,  
NaO(CH<sub>3</sub>O)P(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OH)<sub>3</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, n-2-Vinylbenzylamino-ethyl-3-  
aminopropyltrimethoxysilan HCl, H<sub>2</sub>C=CHSi(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
H<sub>2</sub>C=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CHSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CHSiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SiCl<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Isobutyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan,  
CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SiCl<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, ClCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>,  
ClCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ClCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, De-  
cyltrichlorosilan, Dichloromethyl(4-methylphenethyl)silan, Diethoxy-  
methylphenylsilan, Trimethoxysilan, 3-(Dimethoxymethylsilyl)-1-

propanethiol, Dimethoxymethylvinylsilan; 3-Propylmethacrylat, Trichlorosilan, Methylbis(trimethylsilyloxy)vinylsilan, Methyltripropoxysilan, und Trichlorocyclopentysilan.

5 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Silan der Formel (I) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel



10 wobei

R<sub>a</sub> unabhängig Halogen oder R<sub>10</sub>O ist, worin R<sub>10</sub> ausgewählt ist aus den Gruppen Alky mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acetyl, Acetoxy, Acyl, Acyloxy; Glycol; Polyglycol; Alkylglycol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Alkylpolyglycol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R<sub>b</sub> die Bedeutung hat Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, halogeniertes Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder perhalogeniertes Alkyl der Formel C<sub>p</sub>Z<sub>2p+1</sub> mit Z = F, Cl oder Br und p = 1 bis 16.

15 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Silan der Formel (I) ausgewählt ist aus einem substituierten Silan  
der Formel



25 wobei R<sub>c</sub> ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist und R<sub>d</sub> die Bedeutung geradkettiger oder verzweigter fluorierter oder perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, hat.

30 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan  
der Formel (IX) ausgewählt ist aus 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-

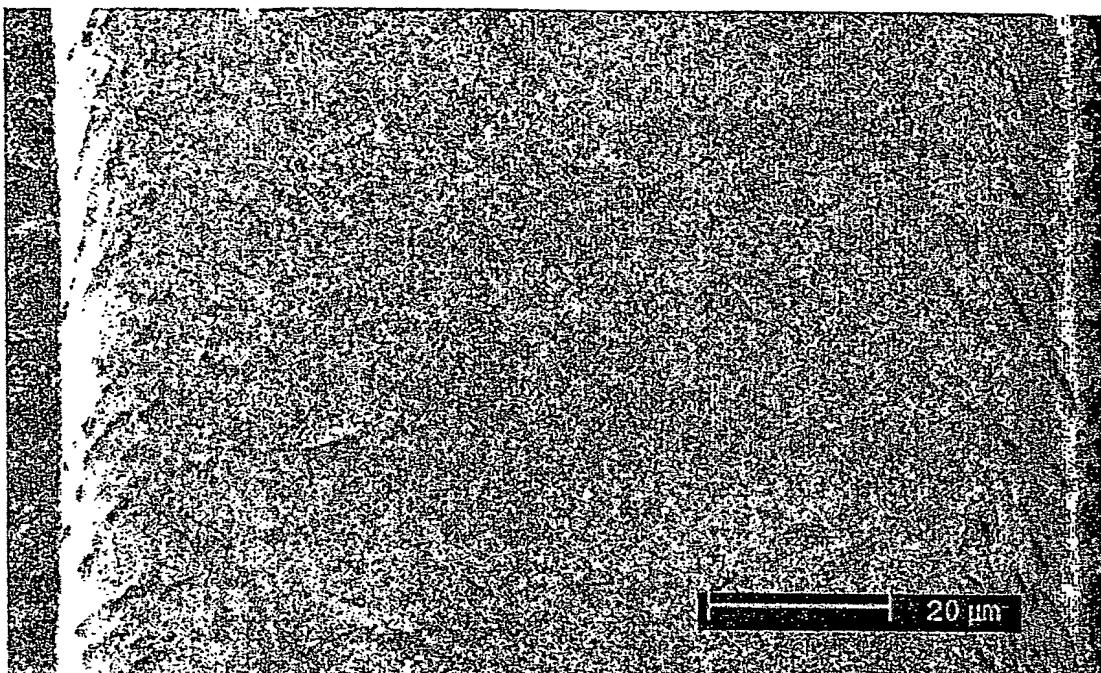
triethoxysilan und 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan.

11. Verwendung nach einem der Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Verbesserung des Zustandes des Haares in der Härtung, Stär-  
kung, Versiegelung (insbesondere nach dem Haarfärben oder -tönen), Re-  
strukturierung, Reparatur, Stabilisierung, Erhöhung von Glanz, Volumen  
und Kämmbarkeit, dem Schutz vor Umwelteinflüssen, dem Hitzeschutz  
(beim Fönen und Haarglätteln mit einem heißen Eisen), der Vermeidung  
und der Verringerung von Haarspliss, der Verkürzung der Trocknungszeit  
der Haare, der Erhöhung von Spannkraft und Elastizität der Haare sowie  
der Haltbarkeit der Dauerwelle besteht.  
10
12. Verwendung nach einem der Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Silan der Formel (I) an einen UV-Filter gebunden ist, wobei dieser  
UV-Filter ausgewählt ist aus para-Aminobenzoësäure, Aminobenzoësäure,  
Salicylsäure, Cinnamsäure, Benzoësäure, Benzophenon und deren Akylde-  
rivative oder Anhydride, gemischte Anhydride; wobei die Anbindung das  
Ergebnis der Entfernung eines Atoms oder einer Gruppe aus den genann-  
ten UV-Filtern und die Anbindung des genannten Silans an die freie Valenz  
20 ist.  
15
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei strapazierten  
und/oder geschädigten Haaren.
- 25 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mittel nach einer vorherigen chemischen Behandlung der Haare  
mit den Haaren in Kontakt gebracht wird.
- 30 15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die chemi-  
sche Behandlung eine Färbung, Tönung, Bleichung oder eine Dauerver-  
formung umfasst.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in einem Dauerwellvorbehandlungsmittel.
- 5 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 oder 16 zur kosmetischen Behandlung von empfindlichen, brüchigen und/oder feinen Haaren.
- 10 18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan oder dessen Salz in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten ist.
- 15 19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan oder dessen Salz in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten ist.
- 20 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel für eine Dauer von 10 Sekunden bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20°C und 60°C mit den Haaren in Kontakt gebracht wird.
- 25 21. Verfahren zum Färben und gleichzeitigen Verbessern des Zustandes von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Haare
  - (a) 5 bis 40 min lang mit einem direktziehenden Haarfärbemittel oder einem Oxidationshaarfärbemittel in Kontakt bringt,
  - (b) das Haarfärbemittel gegebenenfalls mit Wasser abspült und das Haar gegebenenfalls trocknet,
  - (c) sodann das Haar 1 bis 40 min lang mit einem ein Silan enthaltenden Mittel nach einem der vorangehenden Verwendungsansprüche 1 bis 18 in Kontakt bringt,
  - (d) das Haar gegebenenfalls mit Wasser abspült und gegebenenfalls trocknet.
- 30

22. Verfahren zum Färben und gleichzeitigen Verbessern des Zustandes von menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass man das Haar 1 bis 40 min lang mit einem direktziehenden Haarfärbemittel oder einem Oxidationshaarfärbemittel in Kontakt bringt, dass 0,01 bis 10 Gew.% eines Silans gemäß Formel (I) enthält und das Haar sodann wäscht oder ausspült und trocknet.
- 5
23. Mittel zur oxidativen Färbung von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens einen Oxidationshaarfarbstoff, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Silans der Formel (I) oder dessen Salz enthält.
- 10

Abbildung 1a



5 Abbildung 1b

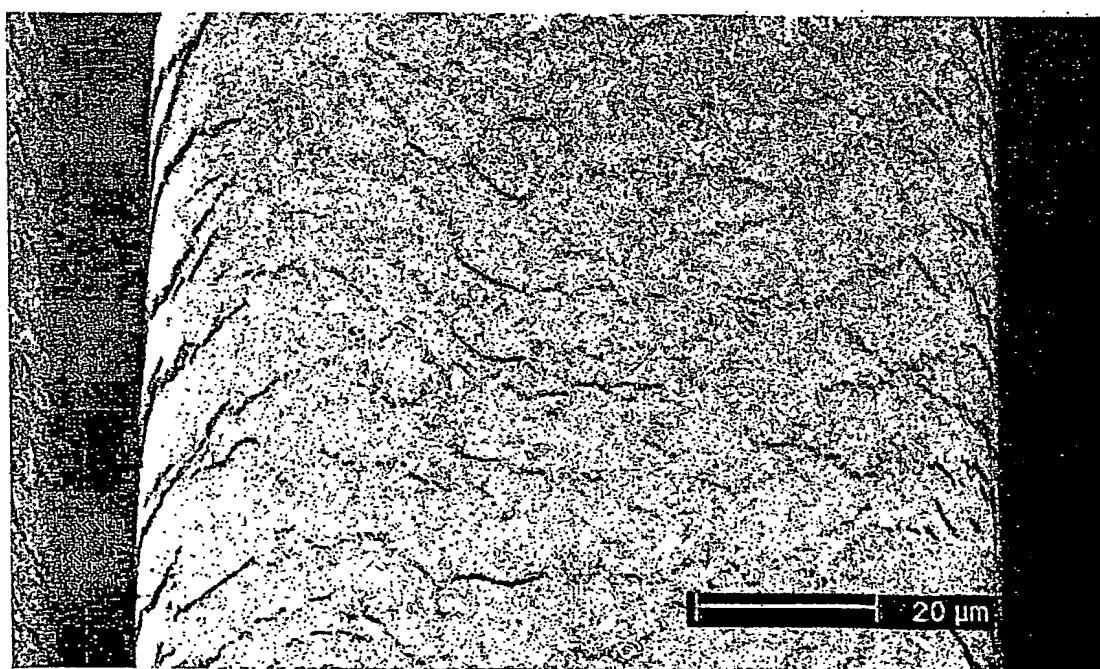
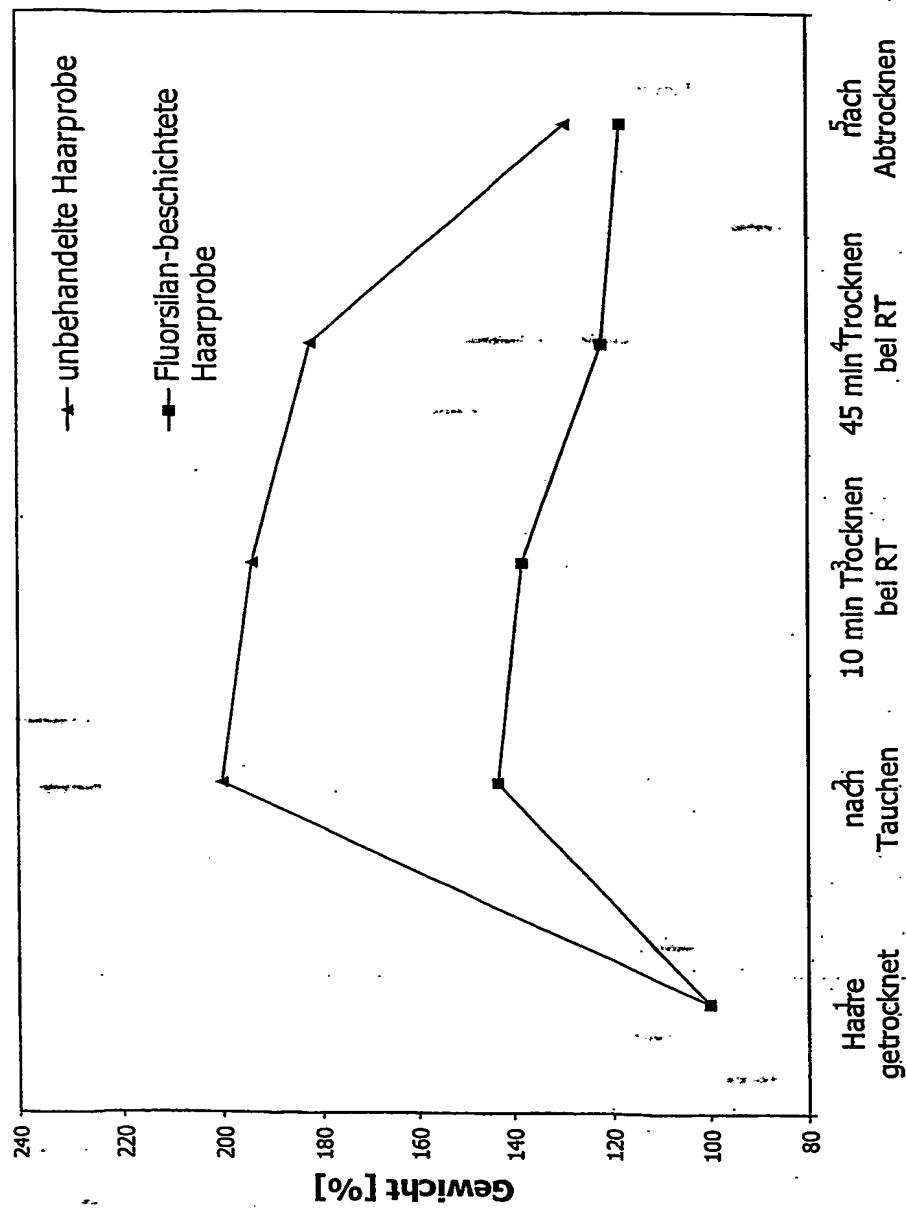


Abbildung 2



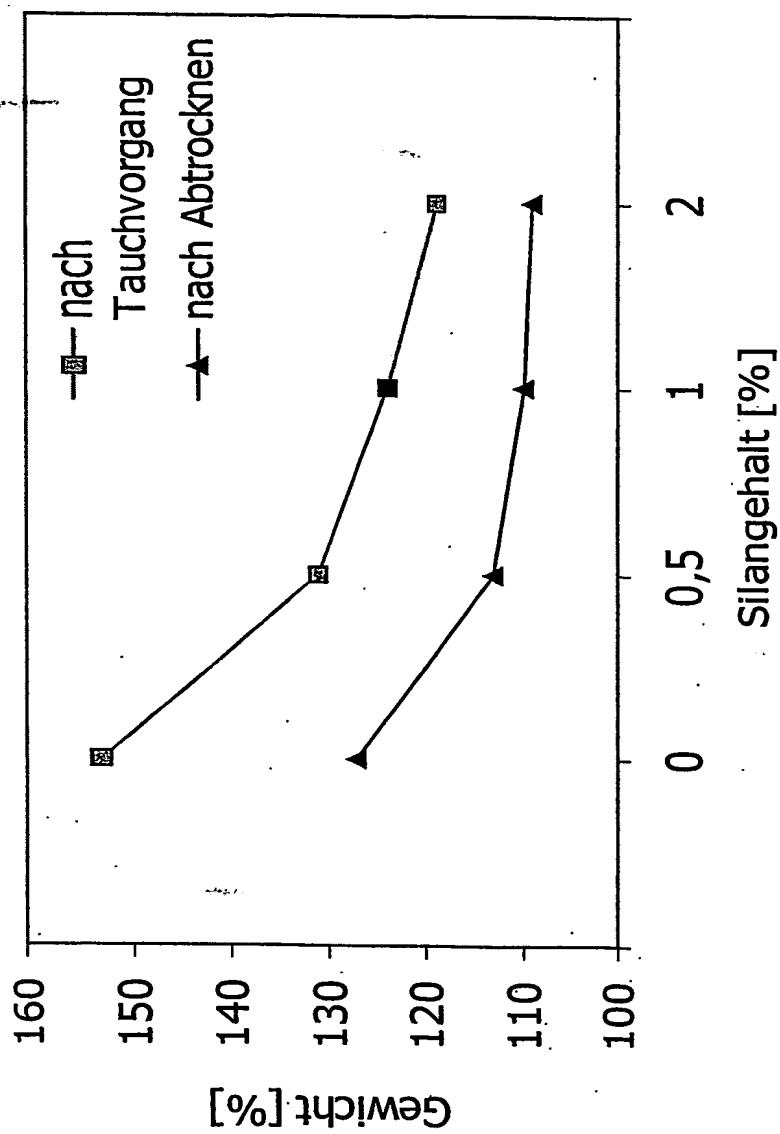


Abbildung 3

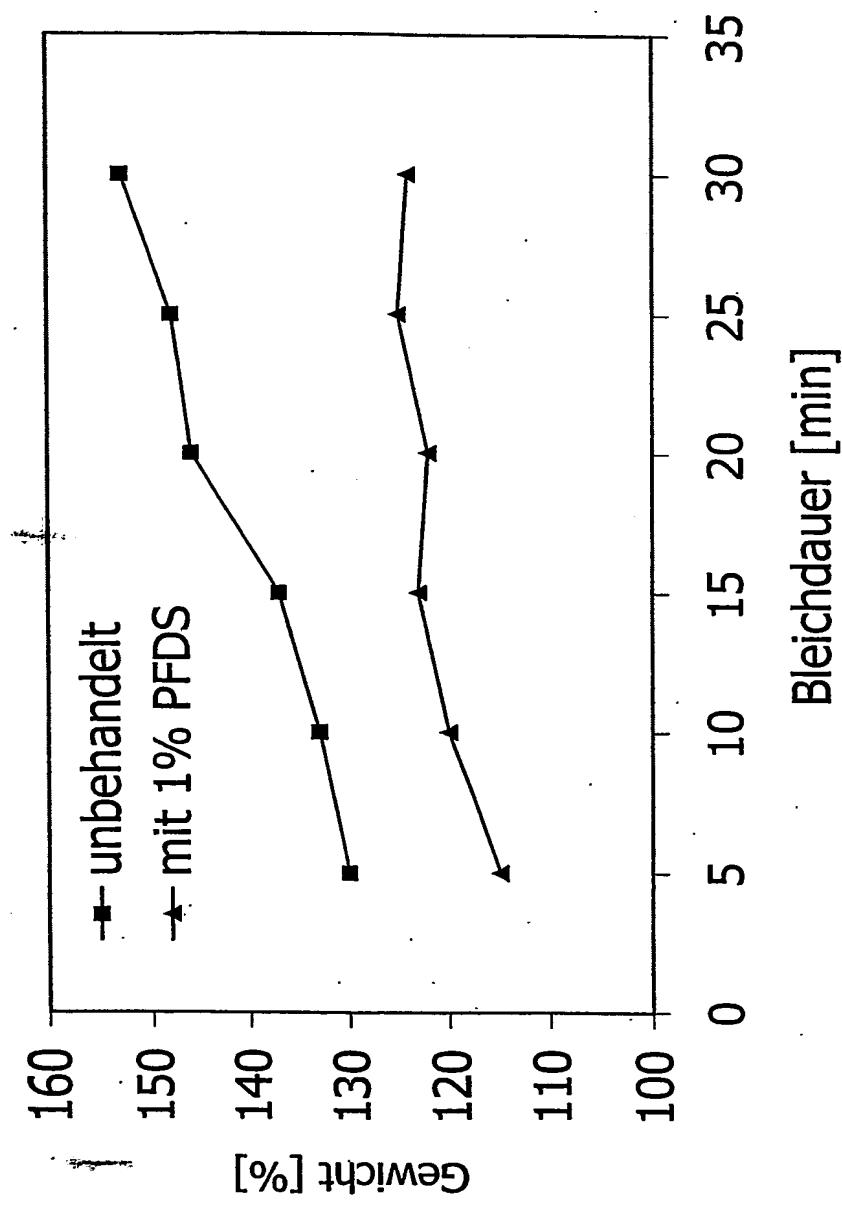


Abbildung 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07626

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/075 A61K7/08 A61K7/09 A61K7/11 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 782 790 A (BESSING FRANK P ET AL) 26 February 1957 (1957-02-26) claims examples column 7, line 19-35 column 2, line 3-29 column 2, line 59 -column 4, line 56 ---	1-8, 11, 18-20
X	EP 0 159 628 A (REVLON) 30 October 1985 (1985-10-30)  claims 1,9,10 examples page 5, line 24-27 ---	1-8, 11, 13-15, 17-20  -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

11 December 2003

18/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauss, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07626

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 567 039 A (SCHNETZINGER RICHARD W ET AL) 28 January 1986 (1986-01-28)  claims 1,5,10 examples 1-3 column 2, line 63,64 column 7, line 54-63 ---	1-6,11, 13-15, 18-20
X	EP 0 589 656 A (DOW CORNING) 30 March 1994 (1994-03-30) claims 1,7 examples page 3, line 27 -page 4, line 20 page 4, line 47-56 ---	1-6,11, 18-22
X	EP 0 464 835 A (DOW CORNING) 8 January 1992 (1992-01-08) claims example XI page 2, line 1-3 page 7, line 53 -page 8, line 18 ---	1-7,11, 18-23
X	WO 00 54587 A (COATING SYSTEMS LAB INC ;GIACCIO DAVID (US); BERMAN RENEE E (US);) 21 September 2000 (2000-09-21) claims 1,5-8 page 10, line 31-34 page 13, line 6-20 page 15, line 1-22 ---	1-6, 18-20
X	WO 01 45643 A (AVON PROD INC) 28 June 2001 (2001-06-28)  claims 1,15,19 page 4, line 33 -page 5, line 1 page 3, line 20-31 ---	1-6, 8-11,18, 19
X	US 4 344 763 A (BRESAK ANN F ET AL) 17 August 1982 (1982-08-17) claims 1,3 examples column 3, line 8-38 ---	1,5,7,8, 11,18-20
X	FR 2 798 063 A (OREAL) 9 March 2001 (2001-03-09)  claims 1-5,9 example 1 page 3, line 13-35 page 8, line 14 -page 9, line 11 ---	1-5,7, 11, 17-20, 22,23
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07626

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 027 537 A (RICHARD HERVE ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) example 3 column 1, line 57-67 column 2, line 2 -column 4, line 36 column 11, line 42-45 column 12, line 55-65 --	1,18-20, 22
X	EP 1 018 333 A (OREAL) 12 July 2000 (2000-07-12) claims 1,4,6,7,12,13,15,16 paragraphs '0001!, '0005! paragraphs '0040!, '0041! ; example 11 paragraphs '0042!, '0043! ; example 1 paragraphs '0019!, '0020! , '0028! --	1,18-20, 22,23
X	EP 0 699 431 A (SEIWA KASEI KK) 6 March 1996 (1996-03-06) claims page 2, line 1-11 page 6, line 4-19 examples --	1-4,11, 13-23
X	EP 0 921 126 A (OREAL) 9 June 1999 (1999-06-09)  paragraphs '0059!-'0061! ; example 3 claims 1,10-12,17 paragraphs '0001!, '0009!, '0013!-'0015! paragraphs '0031!, '32.43!, '0049! --	1,11,12, 14,15, 18-20, 22,23
X	EP 1 028 120 A (OREAL) 16 August 2000 (2000-08-16)  claims 1,7,13,14,24 examples 1,2,4 paragraphs '0001!, '0007!-'0010!, '0019! paragraphs '0030!-'0032!, '0044! --	1,11,12, 14,15, 18-20, 22,23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/07626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2782790	A 26-02-1957	NONE		
EP 0159628	A 30-10-1985	AT 54565 T AU 571671 B2 AU 4090685 A CA 1254144 A1 DE 3578680 D1 EP 0159628 A2 JP 61000007 A ZA 8502756 A		15-08-1990 21-04-1988 17-10-1985 16-05-1989 23-08-1990 30-10-1985 06-01-1986 24-12-1985
US 4567039	A 28-01-1986	AU 584639 B2 AU 4839585 A CA 1259926 A1 EP 0179347 A2 JP 61097209 A ZA 8507832 A		01-06-1989 17-04-1986 26-09-1989 30-04-1986 15-05-1986 25-06-1986
EP 0589656	A 30-03-1994	US 5281240 A AU 663971 B2 AU 4748793 A DE 69310655 D1 DE 69310655 T2 EP 0589656 A2 JP 6192054 A		25-01-1994 26-10-1995 31-03-1994 19-06-1997 18-12-1997 30-03-1994 12-07-1994
EP 0464835	A 08-01-1992	US 5135742 A CA 2043409 A1 DE 69114578 D1 DE 69114578 T2 EP 0464835 A2 JP 2927572 B2 JP 4230311 A US 5108738 A US 5225190 A		04-08-1992 07-01-1992 21-12-1995 02-05-1996 08-01-1992 28-07-1999 19-08-1992 28-04-1992 06-07-1993
WO 0054587	A 21-09-2000	AU 3887500 A WO 0054587 A1 US 2002141959 A1		04-10-2000 21-09-2000 03-10-2002
WO 0145643	A 28-06-2001	US 2001036447 A1 AU 8019400 A EP 1239810 A1 JP 2003518024 T WO 0145643 A1		01-11-2001 03-07-2001 18-09-2002 03-06-2003 28-06-2001
US 4344763	A 17-08-1982	CA 1112181 A1		10-11-1981
FR 2798063	A 09-03-2001	FR 2798063 A1 AU 7296200 A EP 1207842 A1 WO 0115661 A1 JP 2003508417 T		09-03-2001 26-03-2001 29-05-2002 08-03-2001 04-03-2003
US 6027537	A 22-02-2000	FR 2755134 A1 CA 2217781 A1 DE 69701346 D1 DE 69701346 T2		30-04-1998 30-04-1998 06-04-2000 06-07-2000

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6027537	A	EP ES JP JP US US	0839815 A1 2146071 T3 2868496 B2 10147589 A 6176885 B1 6203578 B1	06-05-1998 16-07-2000 10-03-1999 02-06-1998 23-01-2001 20-03-2001
EP 1018333	A 12-07-2000	FR BR CN EP HU JP KR PL RU US	2788221 A1 0000562 A 1267510 A 1018333 A2 0000039 A2 2000204028 A 2000057728 A 337748 A1 2203646 C2 6478827 B1	13-07-2000 02-05-2001 27-09-2000 12-07-2000 28-02-2001 25-07-2000 25-09-2000 17-07-2000 10-05-2003 12-11-2002
EP 0699431	A 06-03-1996	JP JP JP JP EP US	3407765 B2 8059424 A 3315535 B2 8067608 A 0699431 A1 5753214 A	19-05-2003 05-03-1996 19-08-2002 12-03-1996 06-03-1996 19-05-1998
EP 0921126	A 09-06-1999	FR DE DE EP ES US	2772030 A1 69800507 D1 69800507 T2 0921126 A1 2156024 T3 2001053856 A1	11-06-1999 01-03-2001 07-06-2001 09-06-1999 01-06-2001 20-12-2001
EP 1028120	A 16-08-2000	FR AT DE DE EP US	2789682 A1 234847 T 60001677 D1 60001677 T2 1028120 A1 6221343 B1	18-08-2000 15-04-2003 24-04-2003 06-11-2003 16-08-2000 24-04-2001

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07626

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61K7/075 A61K7/08 A61K7/09 A61K7/11 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 782 790 A (BESSING FRANK P ET AL) 26. Februar 1957 (1957-02-26) Ansprüche Beispiele Spalte 7, Zeile 19-35 Spalte 2, Zeile 3-29 Spalte 2, Zeile 59 -Spalte 4, Zeile 56 ---	1-8, 11, 18-20
X	EP 0 159 628 A (REVLON) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Ansprüche 1,9,10 Beispiele Seite 5, Zeile 24-27 ---	1-8, 11, 13-15, 17-20 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und die Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Dezember 2003

18/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauss, R

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07626

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 567 039 A (SCHNETZINGER RICHARD W ET AL) 28. Januar 1986 (1986-01-28)  Ansprüche 1,5,10 Beispiele 1-3 Spalte 2, Zeile 63,64 Spalte 7, Zeile 54-63 ---	1-6,11, 13-15, 18-20
X	EP 0 589 656 A (DOW CORNING) 30. März 1994 (1994-03-30) Ansprüche 1,7 Beispiele Seite 3, Zeile 27 -Seite 4, Zeile 20 Seite 4, Zeile 47-56 ---	1-6,11, 18-22
X	EP 0 464 835 A (DOW CORNING) 8. Januar 1992 (1992-01-08) Ansprüche Beispiel XI Seite 2, Zeile 1-3 Seite 7, Zeile 53 -Seite 8, Zeile 18 ---	1-7,11, 18-23
X	WO 00 54587 A (COATING SYSTEMS LAB INC ;GIACCIO DAVID (US); BERMAN RENEE E (US);) 21. September 2000 (2000-09-21) Ansprüche 1,5-8 Seite 10, Zeile 31-34 Seite 13, Zeile 6-20 Seite 15, Zeile 1-22 ---	1-6, 18-20
X	WO 01 45643 A (AVON PROD INC) 28. Juni 2001 (2001-06-28)  Ansprüche 1,15,19 Seite 4, Zeile 33 -Seite 5, Zeile 1 Seite 3, Zeile 20-31 ---	1-6, 8-11,18, 19
X	US 4 344 763 A (BRESAK ANN F ET AL) 17. August 1982 (1982-08-17) Ansprüche 1,3 Beispiele Spalte 3, Zeile 8-38 ---	1,5,7,8, 11,18-20
X	FR 2 798 063 A (OREAL) 9. März 2001 (2001-03-09)  Ansprüche 1-5,9 Beispiel 1 Seite 3, Zeile 13-35 Seite 8, Zeile 14 -Seite 9, Zeile 11 ---	1-5,7, 11, 17-20, 22,23
		-/-

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07626

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 027 537 A (RICHARD HERVE ET AL) 22. Februar 2000 (2000-02-22) Beispiel 3 Spalte 1, Zeile 57-67 Spalte 2, Zeile 2 - Spalte 4, Zeile 36 Spalte 11, Zeile 42-45 Spalte 12, Zeile 55-65	1, 18-20, 22
X	EP 1 018 333 A (OREAL) 12. Juli 2000 (2000-07-12) Ansprüche 1, 4, 6, 7, 12, 13, 15, 16 Absätze '0001!', '0005! Absätze '0040!', '0041!; Beispiel 11 Absätze '0042!', '0043!; Beispiel 1 Absätze '0019!', '0020!', '0028!	1, 18-20, 22, 23
X	EP 0 699 431 A (SEIWA KASEI KK) 6. März 1996 (1996-03-06) Ansprüche Seite 2, Zeile 1-11 Seite 6, Zeile 4-19 Beispiele	1-4, 11, 13-23
X	EP 0 921 126 A (OREAL) 9. Juni 1999 (1999-06-09)  Absätze '0059!-'0061!; Beispiel 3 Ansprüche 1, 10-12, 17 Absätze '0001!', '0009!, '0013!-'0015! Absätze '0031!, '32.43!, '0049!	1, 11, 12, 14, 15, 18-20, 22, 23
X	EP 1 028 120 A (OREAL) 16. August 2000 (2000-08-16)  Ansprüche 1, 7, 13, 14, 24 Beispiele 1, 2, 4 Absätze '0001!', '0007!-'0010!, '0019! Absätze '0030!-'0032!, '0044!	1, 11, 12, 14, 15, 18-20, 22, 23

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/07626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2782790	A	26-02-1957	KEINE		
EP 0159628	A	30-10-1985	AT 54565 T AU 571671 B2 AU 4090685 A CA 1254144 A1 DE 3578680 D1 EP 0159628 A2 JP 61000007 A ZA 8502756 A		15-08-1990 21-04-1988 17-10-1985 16-05-1989 23-08-1990 30-10-1985 06-01-1986 24-12-1985
US 4567039	A	28-01-1986	AU 584639 B2 AU 4839585 A CA 1259926 A1 EP 0179347 A2 JP 61097209 A ZA 8507832 A		01-06-1989 17-04-1986 26-09-1989 30-04-1986 15-05-1986 25-06-1986
EP 0589656	A	30-03-1994	US 5281240 A AU 663971 B2 AU 4748793 A DE 69310655 D1 DE 69310655 T2 EP 0589656 A2 JP 6192054 A		25-01-1994 26-10-1995 31-03-1994 19-06-1997 18-12-1997 30-03-1994 12-07-1994
EP 0464835	A	08-01-1992	US 5135742 A CA 2043409 A1 DE 69114578 D1 DE 69114578 T2 EP 0464835 A2 JP 2927572 B2 JP 4230311 A US 5108738 A US 5225190 A		04-08-1992 07-01-1992 21-12-1995 02-05-1996 08-01-1992 28-07-1999 19-08-1992 28-04-1992 06-07-1993
WO 0054587	A	21-09-2000	AU 3887500 A WO 0054587 A1 US 2002141959 A1		04-10-2000 21-09-2000 03-10-2002
WO 0145643	A	28-06-2001	US 2001036447 A1 AU 8019400 A EP 1239810 A1 JP 2003518024 T WO 0145643 A1		01-11-2001 03-07-2001 18-09-2002 03-06-2003 28-06-2001
US 4344763	A	17-08-1982	CA 1112181 A1		10-11-1981
FR 2798063	A	09-03-2001	FR 2798063 A1 AU 7296200 A EP 1207842 A1 WO 0115661 A1 JP 2003508417 T		09-03-2001 26-03-2001 29-05-2002 08-03-2001 04-03-2003
US 6027537	A	22-02-2000	FR 2755134 A1 CA 2217781 A1 DE 69701346 D1 DE 69701346 T2		30-04-1998 30-04-1998 06-04-2000 06-07-2000

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/07626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6027537	A		EP 0839815 A1 ES 2146071 T3 JP 2868496 B2 JP 10147589 A US 6176885 B1 US 6203578 B1	06-05-1998 16-07-2000 10-03-1999 02-06-1998 23-01-2001 20-03-2001
EP 1018333	A 12-07-2000	FR BR CN EP HU JP KR PL RU US	2788221 A1 0000562 A 1267510 A 1018333 A2 0000039 A2 2000204028 A 2000057728 A 337748 A1 2203646 C2 6478827 B1	13-07-2000 02-05-2001 27-09-2000 12-07-2000 28-02-2001 25-07-2000 25-09-2000 17-07-2000 10-05-2003 12-11-2002
EP 0699431	A 06-03-1996	JP JP JP JP EP US	3407765 B2 8059424 A 3315535 B2 8067608 A 0699431 A1 5753214 A	19-05-2003 05-03-1996 19-08-2002 12-03-1996 06-03-1996 19-05-1998
EP 0921126	A 09-06-1999	FR DE DE EP ES US	2772030 A1 69800507 D1 69800507 T2 0921126 A1 2156024 T3 2001053856 A1	11-06-1999 01-03-2001 07-06-2001 09-06-1999 01-06-2001 20-12-2001
EP 1028120	A 16-08-2000	FR AT DE DE EP US	2789682 A1 234847 T 60001677 D1 60001677 T2 1028120 A1 6221343 B1	18-08-2000 15-04-2003 24-04-2003 06-11-2003 16-08-2000 24-04-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**